

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局(43) 国际公布日:
2003年10月23日(23.10.2003)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 03/086968 A1

(51) 国际分类号: C01B 31/02

嘉浜路446号伊泰利大厦10楼, Shanghai 200031 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN03/00195

(81) 指定国(国家): AU, CA, IN, JP, KR, RU, US

(22) 国际申请日: 2003年3月17日(17.03.2003)

(84) 指定国(地区): 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
02111337.8 2002年4月12日(12.04.2002) CN

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对下列指定国: 美国
- 发明人资格(细则4.17(iv))仅对美国

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 上海交通大学
(SHANG HAI JIAO TONG UNIVERSITY) [CN/CN];
中国上海市华山路1954号, Shanghai 200030 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 张亚非(ZHANG, Yafei)
[CN/CN]; 郭银忠(GUO, Yinzhong) [CN/CN]; 徐东
(XU, Dong) [CN/CN]; 中国上海市华山路1954号,
Shanghai 200030 (CN)。本国际公布:
— 包括国际检索报告。(74) 代理人: 上海智信专利代理有限公司(SHANGHAI
ZHI XIN PATENT AGENT LTD.); 中国上海市肇所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期
PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。(54) Title: THE CONTROL METHOD OF ARRANGING CARBON NANOTUBES SELECTIVELY
ORIENTATIONALLY ON THE SURFACE OF A SUBSTRATE

(54) 发明名称: 操纵碳纳米管选择性取向排布于基底表面的方法

(57) Abstract: The control method of arranging carbon nanotubes selectively orientationally on the surface of a substrate includes: making the solid substrate hydrophilic or hydrophobic; combining organic macromolecular with a hydrophilic- and hydrophobic end to the surface of the purified carbon nanotubes, and dissolving the carbon nanotubes into water or a solvent; applying the said solution onto the surface of water, controlling the surface pressure -surface area isothermal line of the carbon nanotube film with single molecular on the water surface after volatilizing water or the solvent; transferring the resulted carbon nanotube film with single layer to the hydrophilic- and hydrophobic surface of the processed solid substrate, forming the arrangement layer of the carbon nanotubes. The present invention can control the arrangement direction of the carbon nanotubes and can successively remove organic molecule.

(57) 摘要

操纵碳纳米管选择性取向排布于基底表面的方法属于纳米技术领域。本发明方法为: ①固态衬底进行亲水或疏水处理。②在每一个经常规净化处理后碳纳米管表面结合带有亲水和疏水端的有机大分子, 并将其溶解于水或有机溶剂中。③将上述溶液铺展到水亚相表面, 待水或有机溶剂挥发掉后, 控制水表面碳纳米管单分子薄膜表面压力-表面积等温线进行压膜。④将形成的碳纳米管单层液面膜转移到上述的固态衬底上, 形成碳纳米管排列层。本发明具有实质性特点和显著进步, 碳纳米管排列方向可人为控制, 有机物分子可成功除去, 不会破坏碳纳米管膜本身。

操纵碳纳米管选择性取向排布于基底表面的方法

技术领域

本发明涉及的是一种碳纳米管排布的方法。特别是一种操纵碳纳米管选择性取向排布于基底表面的方法，属于纳米技术领域。

技术背景

自从单壁和多壁碳纳米管（CTNs）于 1991 年首次被发现和报道以来，其独特的长径比结构、超韧强机械性能及其它优异的热学、光学和电子学性质引起广泛关注，并显示出在制作场发射、锂电池电极、扫描探针显微镜（SPA）探针和半导体电子学等领域的潜在应用前景。但是，碳纳米管的应用研究至今未取得突破性进展的一个主要原因是其不溶性方面的问题，因而很难得到均匀分散、大面积有序排列的单层 CTNs 阵列。利用喷涂的碳纳米管薄膜测试它的光吸收谱，可以得到状态分布密度与碳纳米管直径间的关系，用此关系可以阐明用化学和电化学掺杂或运用高压来改变碳纳米管中的电子状态的机制。由于在这种喷涂膜中碳纳米管的不均匀聚集不可避免的导致表面粗糙，这样沉积碳纳米管的方向和膜厚度就不能实现控制。合理的碳纳米管加工技术的发展对于工艺上的用途和进一步理解它的基本性质都很重要，特别是，碳纳米管膜厚和方向控制在纳米结构均匀薄膜对新型光电技术的应用方面很重要。Langmuir-Blodgett（LB）技术是一种常规的制作分子膜的方法，此技术是将不溶于水的两亲油性分子均匀分散于纯水亚相中，待有机溶剂挥发掉后，在液面形成一层超薄单分子层，然后对此单分子层进行受控压缩和转移，并利用精密电子微天平测量液面分子膜压，最终可形成分子膜（LB 膜）。由于碳纳米管在任何溶剂中都不溶，这样直接由碳纳米管形成 LB 膜不能实现。经文献检索发现，Krstic 等人在《金属合成》（Synthetic Metal）中 100（2000）第 245—249 撰文，将碳纳米管分散在亚态多水溶液表面活性剂锂十二（烷）基硫酸盐中制备单层碳纳米管，单层分子能够被水

平的沉积到固态衬底上。然而，由于碳纳米管在水溶液中的溶解度有限，沉积单层碳纳米管的密度非常低（ $<7\%$ ），用这种方法进行的沉积和碳纳米管方向的控制都不可能。

发明目的

本发明针对现有技术的不足和缺陷，提供一种操纵碳纳米管选择性取向排布于基底表面的方法，利用 LB 技术实现了在各种衬底上碳纳米管单层和多层取向膜的操作。碳纳米管分子膜的质量控制和碳纳米管的排列方向用紫外—可见—红外吸收谱、石英晶体微量天平、AFM 和 Raman 偏振谱来测试。

发明概要

本发明的方法具体如下：

- ① 固态衬底进行亲水或疏水处理。
- ② 在每一个经常规净化处理后碳纳米管表面结合带有亲水和疏水端的有机大分子，并将其溶解于水或有机溶剂中。
- ③ 将上述溶液铺展到水亚相表面，待水或有机溶剂挥发掉后，控制水表面碳纳米管单分子薄膜表面压力-表面积等温线进行压膜。
- ④ 将形成的碳纳米管单层液面膜转移到上述的固态衬底上，形成碳纳米管排列层。

该固态衬底的亲水处理为将衬底浸泡在 50°C 以上的浓酸中，疏水处理为将亲水处理后的衬底硅烷化。

其浓酸可为浓硝酸。

该碳纳米管表面结合带有亲水和疏水端的有机大分子具体为将碳纳米管硫酸/硝酸化，在其两端和侧壁上形成羧基基团，再进行酰化和胺化反应，嫁接有机大分子。

其中，在第三步中控制水表面碳纳米管单分子薄膜表面压力-表面积等温线，其中膜压为 $20\text{--}50\text{mN/m}$ 。

另外，还可利用高能光线照射第四步形成的碳纳米管单层膜，一些带有亲水和疏水端的分子离解并从固态衬底上蒸发。

该高能光线可为紫外线。

当然，控制膜压，重复转移过程，即可形成上百层的多层膜。

因此，用 LB 技术制备出了厚度均匀可控的多层碳纳米管薄膜。在膜中，化学修饰的碳纳米管几乎是沿同一方向（选取方向）。碳纳米管可控厚度分子膜和管的排列方向控制为利用碳纳米管制造分子器件创造了条件。而且，这种技术可用来制备样品，应用于碳纳米管的光学和光电特性的表征和进一步理解其光电子学性质。比如，运用此发明可以测量纳米材料的电导率；可以制造纳米光栅。

本发明具有实质性特点和显著进步：碳纳米管排列的方向可以人为控制，碳纳米管薄膜中碳纳米管的排列方向可以在制备过程中由外加压力来控制，进而制备的碳纳米管薄膜可以成功的转移到处处理过的固态衬底的亲水表面和疏水表面，制备过程中引入的链状有机物也可以成功的除去，除去有机物分子是运用高能光线照射薄膜，使得沉积过程中引入的链状分子离解蒸发，而且在照射的过程中由于碳纳米管的高稳定性，不会破坏碳纳米管膜本身。

附图说明

图 1 是本发明碳纳米管的三氯甲烷溶液撒在水面上测试所得的水亚相表面张力变化和分子膜面积之间的关系（ $\pi - A$ 等温线）图。

图 2 是碳纳米管 LB 膜在紫外-可见-红外的吸收谱示意图。

发明内容

如图 1 和图 2 所示，以下本发明结合附图进一步说明具体实施情况：将固态衬底浸泡在 50℃ 浓硝酸中，或进一步将上述衬底硅烷化。将碳纳米管通过常规强酸、加热、超声、过滤等纯化及切割处理，长链 CTNs 被从缺陷处

切断，再进行硫酸（硝酸）化，在其两端和侧壁上形成羧基基团，再进行酰氯化和酰胺化反应，嫁接有机大分子，再将其溶解于三氯甲烷。

经过上述步骤，用碳纳米管的浓度为 0.1-0.5mg/ml 的 400 μ l 三氯甲烷溶液均匀撒在水亚相表面，待三氯甲烷挥发掉后，测试 π -A 等温线，图线表明表面压力上升陡峭且有很大的负压力 (20-50mN / m)，温度对等温线形状的影响不是很大。控制亚相表面张力（膜压）为 20-50mN / m 进行压膜，使碳纳米管分子逐渐靠紧，并不断调整彼此间的姿态，当分子间达到紧密排列时，开始保持此时膜压，待碳纳米管振动并完成特定取向后，分子膜达到定向、有序的稳定态。进行提拉膜将液面膜转移到上述固体基底上，形成碳纳米管排列层，测试其转移率为 0.97-0.99。上述压膜及定压提膜操作均在自身装配有一套计算机控制系统和 Wilhelmy 精密电子膜天平（石英晶体微量天平）的 LB 膜设备（芬兰 KSV 公司生产）上完成。碳纳米管单层在水表面的大面积占据和高的负压力有关。将 π -A 等温线陡峭的部分向零压力外推就给出了在水表面液体单层的占据表面积，每平方厘米碳纳米管大约为 2.0×10^{-4} mg。

从 170cm^{-1} 的 Raman 径向呼吸振动模式判断，溶液化碳纳米管的平均直径大约 1.32nm，从几何尺寸上考虑，相当于在沿着管轴方向每纳米尺寸管壁上有 158 个碳原子，碳纳米管单层的表面密度是 $2.39 \times 10^{-4}\text{mg}/\text{cm}^2$ 。实验中碳纳米管单层在水表面的形成是由于附着的带有亲水和疏水端的链状分子，碳纳米管表面密度实验值（大约 $2.0 \times 10^{-4}\text{mg}/\text{cm}^2$ ）比计算值小了大约 16.3%，这表明碳纳米管在单层中是疏松分布的。

经过上述步骤的操作形成的碳纳米管，传输系数是 0.8。图 2 示碳纳米管 LB 膜在紫外-可见-红外的吸收谱，从图中可以看出碳纳米管 LB 膜有三个主要吸收峰分别在 1820nm、1000nm、700nm，前两个来自纳米管半导体性质的内部带间光跃迁，最后一个来自其金属性的光跃迁。自第一层膜逐层测试直到 14 层，碳纳米管在 1820nm 的峰吸收系数与层数是一个很好的直线关系，这表明实现了 LB 膜的逐层沉积并且可以精确控制均匀多层膜的厚度。

在表面压力为 20-50mN/m 时, 碳纳米管单层沉积在石英晶体微量天平的端面(端面积 0.196cm^2) 形成 LB 膜。LB 膜的质量随着层数增多而增加, 给出了很好的线性关系。这个结果进一步表明碳纳米管形成了相当均匀的 LB 膜。完成 14 层沉积后, 在石英晶体微量天平的端面碳纳米管 LB 膜质量是 $8.23 \times 10^{-7}\text{g}$, 这与在有限表面积 $2.0 \times 10^{-4}\text{mg}/\text{cm}^2$ 上算出的值 $1.1 \times 10^{-5}\text{g}$ 比较接近。

当用 AFM 观察制备的碳纳米管单层膜时, 由于带有亲水和疏水端的链状分子的存在影响了 AFM 端面的分辨能力。为此作进一步处理, 即经短时间紫外线光照后一些带有亲水和疏水端的链状分子被离解且从衬底上蒸发, 而碳纳米管由于其高的稳定性依然保留在衬底上。

用 Raman 偏振分光镜进一步测试了 LB 膜中碳纳米管的方向, Raman 峰在 170cm^{-1} 和 1590cm^{-1} 处, 它们分别起因于径向呼吸模和切向拉伸 G 模, 峰强随着极化方向和纳米管轴线间的测试角不同而不同。特别地, G 模实验强度在接近 60° 处显示出最小的特性与其理论值非常一致(理论上, 切向方式的强度应在 $\theta = 54.7^\circ$ 时最小)。

本发明并不限于上述实施例, 在将 CTNs 溶解的有机溶剂还可为氯仿、二氯甲烷等非极性有机挥发溶剂; 还可通过 CTNs 嫁接胺分子, 使其溶解于水、乙醇等极性溶剂中。

权利要求

1、一种操纵碳纳米管选择性取向排布于基底表面的方法，其特征在于方法具体如下：

- ① 固态衬底进行亲水或疏水处理。
- ② 在每一个经常规净化处理后碳纳米管表面结合带有亲水和疏水端的有机大分子，并将其溶解于水或有机溶剂中。
- ③ 将上述溶液铺展到水亚相表面，待水或有机溶剂挥发掉后，控制水表面碳纳米管单分子薄膜表面压力-表面积等温线进行压膜。
- ④ 将形成的碳纳米管单层液面膜转移到上述的固态衬底上，形成碳纳米管排列层。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于该固态衬底的亲水处理为将衬底浸泡在 50℃ 以上的浓酸中，疏水处理为将亲水处理后的衬底硅烷化。

3、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于该浓酸为浓硝酸。

4、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于该碳纳米管表面结合带有亲水和疏水端的有机大分子具体为将碳纳米管硫酸/硝酸化，在其两端和侧壁上形成羧基基团，再进行酰化和胺化反应，嫁接有机大分子。

5、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在第三步中控制水表面碳纳米管单分子薄膜表面压力-表面积等温线，其中膜压为 20-50mN/m。

6、根据权利要求 1 至 5 任一权利要求所述的方法，其特征在于利用高能光线照射第四步形成的碳纳米管单层膜，一些带有亲水和疏水端的分子离解并从固态衬底上蒸发。

7、如权利要求 6 所述的方法，其特征在于该高能光线为紫外线。

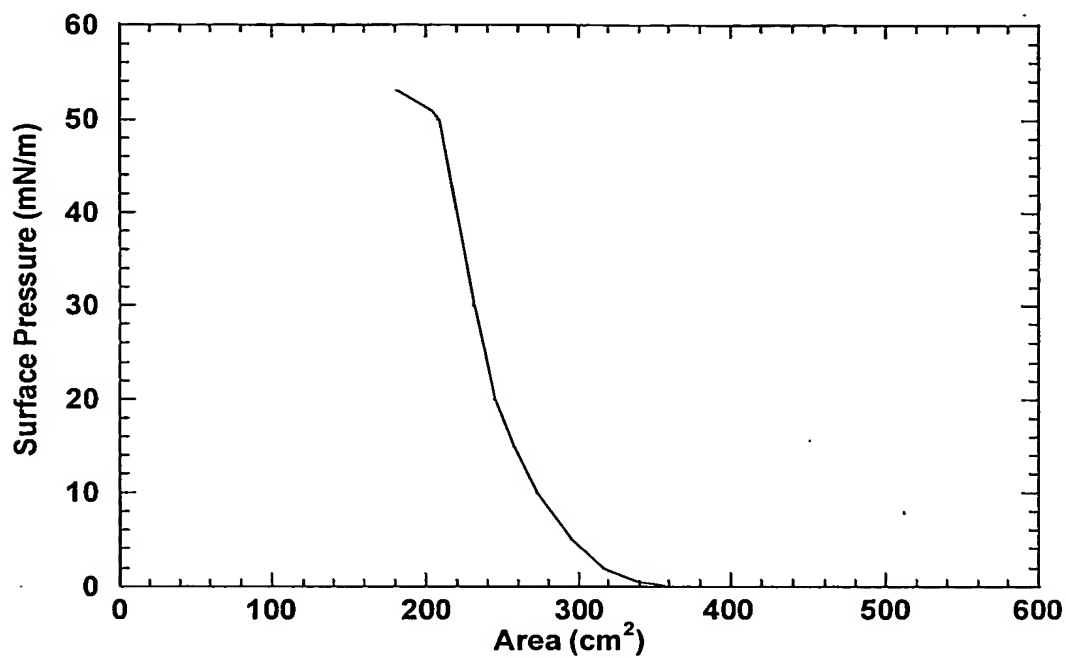


图 1

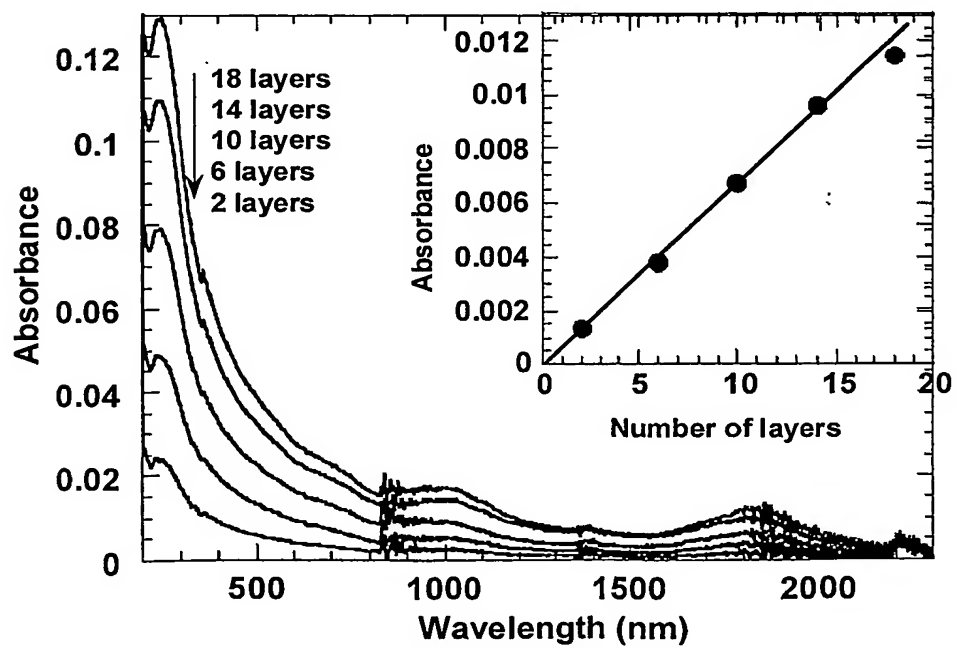


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN03/00195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Chinese Patent

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | CN-A-1165209(PHYSICS INST CHINESE ACAD SCI), 19.November 1997(19.11.97) | 1-7 |
| A | CN-A-1334234(LG ELECTRONICS INC), 06.February 2002(06.02.02) | 1-7 |
| A | JP-A-10-203810(CANON KK), 04.August 1998(04.08.98) | 1-7 |
| A | JP-A-2000141056(LUCENT TECHNOLOGIES INC), 23.May 2000(23.05.00) | 1-7 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01.August 2003(01.08.03)

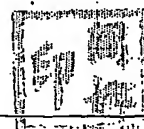
Date of mailing of the international search report
14 AUG 2003 (14.08.03)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Yan, na

Telephone No. 86-10-62093904



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00195

| Patent document | Publication | Patent family | Publication |
|------------------------|-------------|-----------------|-------------|
| Cited in search report | date | member | date |
| CN-A-1165209 | 19.11.97 | None | |
| CN-A-1334234 | 06.02.02 | KR-A-2003001130 | 06.01.03 |
| | | US-A-2002014667 | 07.02.02 |
| | | GB-A-2364933 | 13.02.02 |
| | | DE-A1-10134866 | 04.04.02 |
| | | JP-A-2002118248 | 19.04.02 |
| | | KR-A-2002007626 | 29.01.02 |
| | | KR-A-2002039072 | 25.05.02 |
| JP-A-10-203810 | 04.08.98 | None | |
| JP-A-2000141056 | 23.05.00 | EP-A2-989579 | 29.03.00 |
| | | CA-A1-2280234 | 21.03.00 |
| | | KR-A-2000023347 | 25.04.00 |

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/00195

A. 主题的分类

C01B31/02

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

C01B31/02

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

中国专利

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI、PAJ

C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求编号 |
|------|--|-----------|
| A | CN-A-1165209(中国科学院物理研究所), 19.11 月 1997(19.11.97) | 1-7 |
| A | CN-A-1334234(LG 电子株式会社), 06.2 月 2002(06.02.02) | 1-7 |
| A | JP-A-10-203810(CANON KK), 04.8 月 1998(04.08.98) | 1-7 |
| A | JP-A-2000141056(LUCENT TECHNOLOGIES INC), 23.5 月 2000(23.05.00) | 1-7 |

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

01.8 月 2003(01.08.03)

国际检索报告邮寄日期

14. 8 月 2003(14.08.03)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

授权官员

阎娜

电话号码: 86-10-62093904

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN03/00195

| 检索报告中引用的 专利文件 | 公布日期 | 同族专利成员 | 公布日期 |
|------------------|----------|------------------|----------|
| CN-A-1165209 | 19.11.97 | 无 | |
| CN-A-1334234 | 06.02.02 | KR-A-2003001130 | 06.01.03 |
| | | US-A1-2002014667 | 07.02.02 |
| | | GB-A-2364933 | 13.02.02 |
| | | DE-A1-10134866 | 04.04.02 |
| | | JP-A-2002118248 | 19.04.02 |
| | | KR-A-2002007626 | 29.01.02 |
| | | KR-A-2002039072 | 25.05.02 |
| JP-A-10-203810 | 04.08.98 | 无 | |
| JP-A-2000141056 | 23.05.00 | EP-A2-989579 | 29.03.00 |
| | | CA-A1-2280234 | 21.03.00 |
| | | KR-A-2000023347 | 25.04.00 |